Über
β-Isophenylessigsäure.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
einer
hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität Tübingen
vorgelegt von
Ferdinand Lingg
aus München.

München
Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3
1898.

Über
β-Isophenylessigsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von

Ferdinand Lingg

aus München.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1898.

Angenommen von der Fakultät am 30. November 1898.

Meiner Mutter

in Dankbarkeit zugeeignet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0167

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Ed. Buchner, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Professor Dr. Freiherrn v. Pechmann meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Durch Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol erhielten Th. Curtius und E. Buchner eine dem Phenylessigester isomere Verbindung[1]), die von E. Buchner und W. Kurtz als Pseudophenylessigester beschrieben wurde. Die Untersuchung dieses Körpers gestaltete sich sehr schwierig, da anfangs nur ölige Derivate erhalten wurden. Erst durch Auffindung des krystallisierten Pseudophenylacetamids[2]) wurde ein genaueres Studium ermöglicht. Die Darstellung dieses Amides ist aber sehr zeitraubend, da es nur bei einen Monat dauernder Behandlung des Esters mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wurde und die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig lässt.

Es ist mir nun gelungen, durch Überhitzen des Pseudophenylessigesters und Verseifen des Produktes direkt eine krystallinische Säure zu erhalten, so dass sich also die langwierige Darstellung des Pseudophenylacetamids ganz umgehen lässt. Diese Säure, β-Isophenylessigsäure, ist isomer mit der α-Isophenylessigsäure[3]), dem Verseifungsprodukt des Pseudophenylacetamids und gibt ein mit dem Dihydrobromid der α-Isophenylessigsäure identisches Bromwasserstoffadditionsprodukt, welches als Ausgangsmaterial für die weiteren Reduktionsversuche dienen kann. Durch andauerndes Kochen der β-Isophenylessigsäure mit alkoholischem Kali erhielt ich eine weitere isomere Säure, die als γ-Isophenylessigsäure bezeichnet wird.

Die Untersuchung dieser Säuren war von besonderem Interesse, da sie sich identisch erwiesen mit den Spaltungssäuren der wichtigen

1) B. B. XVIII, 2379.
2) B. B. XXX, 634.
3) B. B. XXX, 635.

Kokaalkaloide, den sogenannten Paramethylendihydrobenzoësäuren. Mit Hilfe des Diazoessigesters ist es so gelungen, durch Synthese zu Verbindungen zu kommen, die A. Einhorn und seine Schüler Tahara, A. Friedländer und R. Willstätter auf analytischem Wege, durch Abbau natürlicher Alkaloide, erhielten. Folgende Tabelle gibt in vergleichender Übersicht die bekannten Paramethylendihydrobenzoësäuren und Isophenylessigsäuren mit den Schmelzpunkten dieser Säuren und den Schmelzpunkten der diesen Säuren entsprechenden Amide.

Isomere Säuren $C_8H_8O_2$.

Name	Darstellung	Darsteller	Schmelzpunkt der Säure	Schmelzpunkt des Amids
Δ-2,4-Paramethylendihydrobenzoësäure	Spaltungsprodukt des Anhydroecgoninäthylesterjodmethylats	A. Einhorn und Tahara[1])	33—34°	125—126°
Isomere Paramethylendihydrobenzoësäure	Spaltungsprodukt des Jodmethylates von R.- u. L.-Ecgoninester	A. Einhorn und Friedländer[2])	55 - 56°	101—102°
Ölige Paramethylendihydrobenzoësäure	Umlagerungsprodukt der Δ-2,4-Paramethylendihydrobenzoësäure	A. Einhorn und R. Willstätter[3])	ölig	90°
α-Isophenylessigsäure	Verseifungsprodukt des Pseudophenylacetamids	E. Buchner und W. Braren[4])	71°	129°
β-Isophenylessigsäure	Verseifungsprodukt des β-Isophenylessigsäureäthylesters	E. Buchner und F. Lingg[5])	55—56°	98°
γ-Isophenylessigsäure	Umlagerungsprodukt der β-Isophenylessigsäure	E. Buchner und F. Lingg	ölig	96°

1) B. B. XXVI, 324.
2) B. B. XXVI, 1482.
3) B. B. XXVII, 2828.
4) B. B. XXX, 632.
5) B. B. XXXI, 402.

Aus den Mutterlaugen des Pseudophenylacetamids hat E. Buchner in geringen Mengen ein dem Pseudophenylacetamid isomeres Amid vom Schmelzpunkt 98° isoliert. Dieses Amid gibt nicht mehr die für Pseudophenylacetamid charakteristische Schwefelsäurereaktion (erst kirschrote, dann blaue Färbung), sondern färbt Schwefelsäure nur noch schwach gelb. Die gleiche Gelbfärbung durch conc. Schwefelsäure war bei dem früher unter gewöhnlichem Druck, also bei höherer Temperatur, fraktionierten Pseudophenylessigester beobachtet worden. Es schien daher wahrscheinlich, dass Pseudophenylessigester bei höheren Temperaturen eine Umlagerung erleidet, nach welcher die ursprüngliche Farbenreaktion mit Schwefelsäure nicht mehr eintritt. Kleine Proben des im Vacuum fraktionierten Pseudophenylessigesters wurden in geeignete Röhren gebracht, diese evacuiert, zugeschmolzen und sodann auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Die Versuche lehrten, dass vierstündiges Erhitzen auf 150° genügt, um eine vollständige Veränderung des Esters herbeizuführen. Der Ester zeigt jetzt mit conc. Schwefelsäure nur geringe Gelbfärbung. Diese Veränderung des Esters beruht auf einer Umlagerung, und zwar wurde durch Verseifen mit Natriumäthylat eine der α-Isophenylessigsäure (Schmelzpunkt 71°) isomere Säure, die β-Isophenylessigsäure (Schmelzpunkt 55—56°), erhalten. Das dieser Säure zugehörige Amid ist mit dem von E. Buchner in den Pseudophenylacetamidmutterlaugen aufgefundenen Amid (Schmelzpunkt 98°) identisch. Das Bromwasserstoffadditionsprodukt der β-Isophenylessigsäure ist, wie bereits erwähnt, identisch mit dem Dihydrobromid der α-Isophenylessigsäure. Es ist daher möglich, durch Darstellung von β-Isophenylessigsäure verhältnismässig rasch zu dem Dihydrobromid zu kommen. Die Ausbeute an β-Isophenylessigsäure übertrifft auch die an α-Isophenylessigsäure wesentlich. Der Grund hiefür liegt zum Teil darin, dass man zur Darstellung von β-Isophenylessigsäure bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol eine höhere Temperatur anwenden darf — und somit eine grössere Ausbeute an Rohester erhält —, was bei Darstellung von Pseudophenylacetamid zu verwerfen ist, da sich bereits bei der erhöhten Temperatur etwas Pseudophenylessigester umlagert. Nachstehende Übersicht gibt über die in betracht kommenden Substanzen Auskunft in bezug auf Ausbeuten.

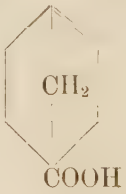
100 g Diazoessigester geben 37 g Pseudophenylessigester, 10 g Pseudophenylacetamid, 9 g α-Isophenylessigsäure.

100 g Diazoessigester geben 40 g Pseudophenylessigester, 36 g β-Isophenylessigester, 18 g kryst. β-Isophenylessigsäure.

Die γ-Isophenylessigsäure, eine ölige Säure, erhalten durch 50stündiges Kochen der β-Isophenylessigsäure mit alkoholischem Kali, zeigt in ihren physikalischen Eigenschaften sowohl als auch in dem Schmelzpunkte des Amides grosse Übereinstimmung mit einer Säure, die A. Einhorn und R. Willstätter durch Umlagerung einer als Δ-2,4-Paramethylendihydrobenzoësäure[1]) bezeichneten Substanz erhielten. Bei diesem Umlagerungsprozess isolierten A. Einhorn und R. Willstätter als intermediäres Produkt eine Säure, die von A. Einhorn und Friedländer durch Spaltung von R.- und L.-Ecgoninesterjodmethylaten[2]) erhalten, als eine isomere Paramethylendihydrobenzoësäure beschrieben wurde. Diese Säure und ihr Amid zeigen den gleichen Schmelzpunkt wie β-Isophenylessigsäure und deren Amid, worauf R. Willstätter[3]) bereits hingewiesen hat.

Für die Konstitution der β- und γ-Isophenylessigsäure kommen folgende Punkte zur Erwägung.

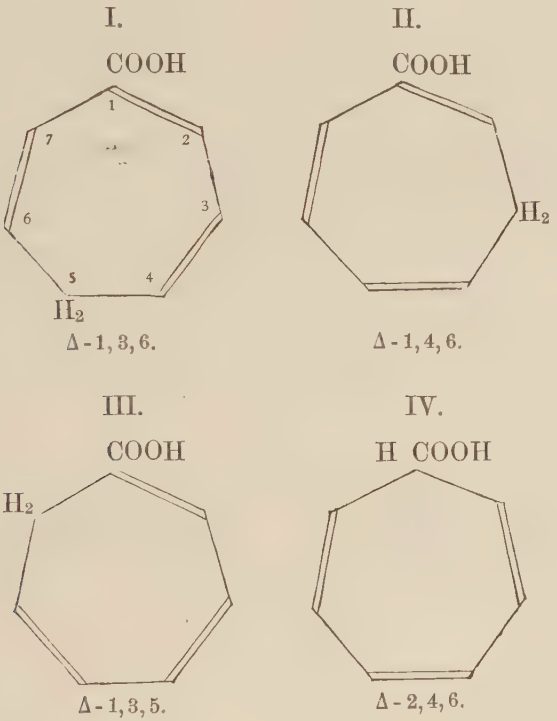
Das Dihydrobromid der β-Isophenylessigsäure erweist sich durch die Baeyer'sche Permanganatreaktion als noch ungesättigte Verbindung. Es müssen daher in dem zu Grunde liegenden β-Isophenylessigsäuremolekül mindestens drei Äthylenbindungen vorhanden sein, wie es auch bei der isomeren α-Isophenylessigsäure der Fall ist. Die Dihydrobromide beider Säuren sind identisch und es wird daher auch für die β-Isophenylessigsäure eine der α-Isophenylessigsäure analoge Konstitution, ein Siebenring, zu Grunde gelegt werden müssen; ebenso der γ-Isophenylessigsäure als Umlagerungsprodukt der β-Isophenylessigsäure. Der Beweis für einen Siebenring im α-Isophenylessigsäuremolekül wurde von E. Buchner und W. Braren erbracht, indem diese Forscher die Identität des Hexahydro-α-isophenylacetamids mit dem Heptamethylencarbonamid, das E. Buchner und A. Jacobi zuerst darstellten, nachgewiesen haben. Für die Paramethylendihydrobenzoësäuren nahm R. Willstätter[4]) die Kombination zweier Cyclopentenringe zu einem System, dessen Peripherie ein Sechsring bildet, an.



1) B.B. XXVII, 2828.
2) B.B. XXVI, 1491.
3) B.B. XXXI, 1547.
4) R. Willstätter, Diss.

Zieht man nun die erwähnten identischen Umlagerungsprodukte der β-Isophenylessigsäure und der Δ-2,4-Paramethylendihydrobenzoësäure in betracht, so wird bei diesen sogenannten Paramethylendihydrobenzoësäuren ebenfalls ein Siebenring zu Grunde gelegt werden müssen, was jetzt auch R. Willstätter[1]) auf Grund von neuen Versuchen annimmt.

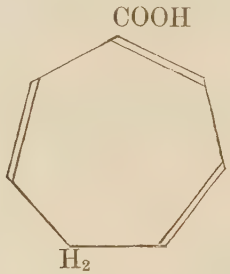
Der Theorie nach sind vier Cycloheptatriëncarbonsäuren möglich und mögen ihre Formelbilder hier folgen.



Von den Paramethylendihydrobenzoësäuren sind drei Isomere beschrieben, ebenso von den Isophenylessigsäuren. Identisch sind, wie oben erwähnt, zwei Säuren der einen Klasse mit zwei Säuren der anderen Klasse. Es sind somit die sämtlichen vier isomeren Cycloheptatriëncarbonsäuren bekannt. Für die ölige Säure (Amid, Schmelzpunkt 96°), die von A. Einhorn und R. Willstätter durch Umlagerung der Δ-2,4-Paramethylendihydrobenzoësäure und auch

1) B.B. XXXI, 1539; B.B. XXXI, 2498. Die hier zitierten Veröffentlichungen sind nach Niederschrift dieser Arbeit erschienen.

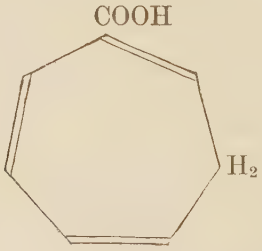
von mir unter den gleichen Versuchsbedingungen aus β-Isophenylessigsäure erhalten worden ist, erscheint mir folgende Formel, als die stabilste, am wahrscheinlichsten.



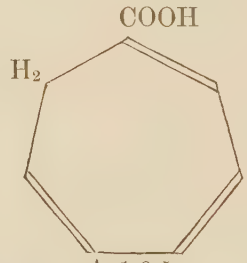
Δ-1,3,6.

In dieser sind die Äthylenbindungen in der nächstmöglichen Lage zu dem das Carboxyl tragenden Kohlenstoffatom. Unter dem Einfluss des Alkali trat in dem Molekül der Ausgangsverbindung eine Wanderung der Doppelbindung zur Carboxylgruppe ein. Eine Analogie hiefür findet sich bei den ungesättigten Fettsäuren sowohl, als auch bei den partiell hydrierten Benzolcarbonsäuren, welche wie β-Isophenylessigsäure durch Permanganat momentan oxydiert werden. Die ölige γ-Isophenylessigsäure dürfte somit als eine Δ-1,3,6-Heptatriëncarbonsäure zu betrachten sein.

Für die β-Isophenylessigsäure kommen folgende Formeln in betracht:



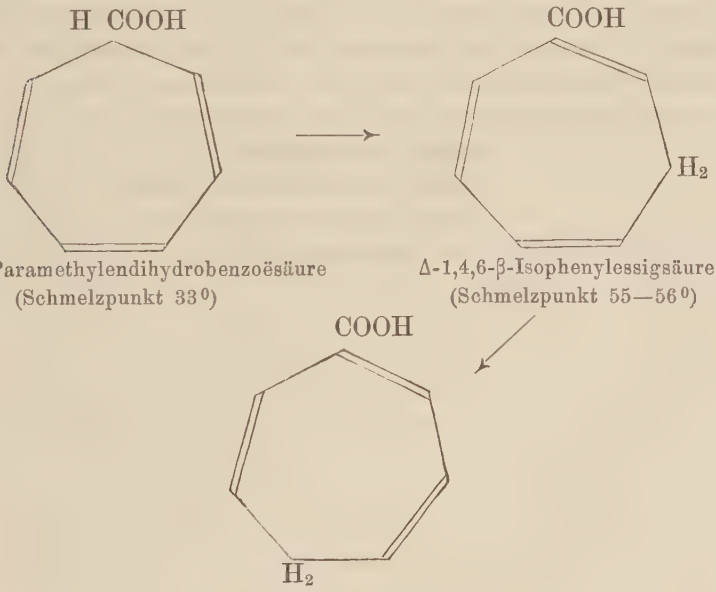
Δ-1,4,6.



Δ-1,3,5.

Δ-2,4,6.

Unter Berücksichtigung der von A. Einhorn und R. Willstätter ausgeführten Umlagerung der Δ-2,4-Paramethylendihydrobenzoësäure, bei der es diesen Forschern gelang, die Säure vom Schmelzpunkt 55 — 56° (β-Isophenylessigsäure, Paramethylendihydrobenzoësäure, Einhorn und Friedländer) als Zwischenprodukt zu isolieren, kommen für die β-Isophenylessigsäure zur engeren Wahl Δ-1,3,5 und Δ-1,4,6, da bei diesen beiden Formeln die Wanderung einer Kohlenstoffbindung genügt, um Δ-1,3,6-Heptatriëncarbonsäure zu erhalten. Welche von den beiden Formeln der β-Isophenylessigsäure zukommt, kann noch nicht sicher entschieden werden; doch dürfte der genannte Umlagerungsprozess für die β-Isophenylessigsäure die Formel einer Δ-1,4,6-Heptatriëncarbonsäure sehr wahrscheinlich machen, da diese das normale Zwischenprodukt der Δ-2,4,6- und Δ-1,3,6-Heptatriëncarbonsäure darstellt. Folgende graphische Darstellung diene zur Erläuterung der successiven Wanderung der Doppelbindungen zu dem das Carboxyl tragenden Kohlenstoffatom:



Δ-2,4,6-Paramethylendihydrobenzoësäure (Schmelzpunkt 33°)

Δ-1,4,6-β-Isophenylessigsäure (Schmelzpunkt 55—56°)

Δ-1,3,6-γ-Isophenylessigsäure (ölige Säure).

Das einzig noch übrig bleibende Schema der Δ-1,3,5-Cycloheptatriëncarbonsäure dürfte der α-Isophenylessigsäure zukommen. A. Einhorn und Tahara haben durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Paramethylendihydrobenzoësäure und darauf folgende Abspaltung von

Bromwasserstoff Paratoluylsäure erhalten. Dieser Versuch setzt nicht in die Lage, über die Stellung der Doppelbindungen in dem zu Grunde liegenden Säuremolekül zu entscheiden, da der Übergang in Paratoluylsäure mit Hilfe des Bromwasserstoffs sowohl bei Δ-1,4,6-, als auch bei Δ-1,3,5- und Δ-2,4,6-Cycloheptatriëncarbonsäure möglich erscheint. Über die Stellung der Bromatome im Molekül des Dihydrobromids, sowie auch des Tetrabromides der α- und β-Isophenylessigsäure lässt sich nach dem jetzigen Stand der Untersuchung eine bestimmte Angabe nicht machen.

E. Buchner und W. Kurz war es gelungen, den dem Pseudophenylessigester homologen Ester, den Pseudotolylessigester, darzustellen, indem diese Forscher Diazoessigester und Toluol unter Druck erhitzten. Wiederholte Versuche meinerseits, irgend ein krystallinisches Derivat dieses Esters zu erhalten, waren erfolglos. Es gelang mir nicht, ein dem Pseudophenylacetamid entsprechendes festes Pseudotolylacetamid zu erhalten; auch konnte ich nicht durch Überhitzen und Verseifen dieses Esters zu einer zur weiteren Untersuchung geeigneten Substanz gelangen. Wahrscheinlich stellt der erhaltene Pseudotolylessigester ein Gemenge von mehreren Isomeren mit verschiedener Stellung der Carboxyl- zur Methylgruppe dar.

Als Ausgangsmaterial lag dieser Arbeit zu Grunde:

1584 g Diazoessigester,
463 g Pseudophenylessigester,
71 g Pseudotolylessigester.

Zur Darstellung des Pseudophenylessigesters waren 288 Einschlussröhren notwendig.

Experimenteller Teil.

β-Isophenylessigsäureäthylester

(Cycloheptatriëncarbonsäureäthylester)

$C_7H_7CO_2C_2H_5$.

Als Ausgangsmaterial diente der Pseudophenylessigester, der nach den Angaben von E. Buchner und W. Kurtz dargestellt wurde. Eine kleine Abänderung liegt nur sofern vor, als ich Diazoessigester bei einer etwas höheren Temperatur (140° an Stelle von 136°) auf Benzol einwirken liess. Diese Modifikation, welche eine grössere Ausbeute an Ester in Folge hat, ist aber nur dann empfehlenswert, wenn der Pseudophenylessigester auf β-Isophenylessigsäureäthylester verarbeitet werden soll. Es hat sich gezeigt, dass der bei dieser höheren Temperatur entstehende Pseudophenylessigester eine noch misslichere Ausbeute an Pseudophenylacetamid liefert, eine Erscheinung, welche auf eine bei dieser höheren Temperatur eingetretene teilweise Umlagerung des Pseudophenylessigesters in β-Isophenylessigester zurückzuführen ist. Es ist daher, sobald es sich um die Herstellung von Pseudophenylacetamid handelt, die Temperaturgrenze 136° genau inne zu halten.

Der Gang der Darstellung ist folgender: 48 ccm Diazoessigester und 240 g thiophenfreies, über metallischem Natrium getrocknetes und fraktioniertes Benzol werden auf 12 Bombenröhren verteilt und acht Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols auf dem Wasserbad wird der dunkelgefärbte Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen und zugleich Kohlensäure eingeleitet. Das Destillat, $3^1/_2$—4 l, wird mit Äther viermal extrahiert. Man trocknet die Extrakte mit geschmolzenem Chlorcalcium und erhält nach dem

Verdunsten des Äthers den Pseudophenylessigester als Rohprodukt, der, im Vacuum fraktioniert, 20—22 g reinen, fast vollständig farblosen Ester (Siedepunkt 114—116° bei 12 mm) liefert. Conc. Schwefelsäure wird von diesem Ester intensiv kirschrot mit Übergang in Blau gefärbt.

20 g des fraktionierten Pseudophenylessigesters wurden im Vacuum in einem geeigneten Rohr eingeschlossen und vier Stunden auf 150° erhitzt. Der Ester färbt sich dunkler und gibt nicht mehr mit conc. Schwefelsäure die charakteristische Farbenreaktion des Pseudophenylessigesters, sondern nur schwache Gelbfärbung. Das Überhitzungsprodukt wird mit Wasserdampf übergetrieben und ist zur Ausnützung des Ausgangsmaterials ein Destillat von 2 l notwendig. In der Retorte bleibt ein gelbes Harz zurück, das wohl ein Polymerisationsprodukt darstellt und nicht weiter untersucht wurde. Das Destillat wird viermal ausgeäthert, die ätherischen Auszüge gesammelt und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers wird der restierende Ester, 17—18 g, im Vacuum fraktioniert. Folgendes Ergebnis einer Fraktionierung sei als Beispiel herausgegriffen:

Druck in mm: 15.
Siedetemperatur des Esters 113—118°.
Hauptmenge bei 115° übergehend.
Ausbeute 15 g.

Der Ester stellt ein fast vollständig farbloses Öl dar, das mit conc. Schwefelsäure geringe Gelbfärbung liefert und in Sodalösung suspendiert Permanganat sofort entfärbt. Die Elementaranalyse ergab auf die Formel $C_{10}H_{12}O_2$ stimmende Zahlen.

Analysen.

I. 0,2690 Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,7191 CO_2 und 0,1805 H_2O.

II. 0,1172 Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,3127 CO_2 und 0,0802 H_2O.

Berechnet: C 73,18; H 7,32.
Gefunden: C I. 72,91; II. 72,77.
H 7,46; 7,60.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach A. W. Hofmann im Anilindampf ausgeführt und ergab folgendes Resultat:

Berechnetes Molekulargewicht 164.
Angewandte Substanz 0,0577.
Gefundenes Molekulargewicht 179.

β-Isophenylessigsäure

(Cycloheptatriëncarbonsäure)

C_7H_7COOH.

Wiederholte Versuche, aus dem durch Verseifung des β-Isophenylessigsäureäthylesters mit Natronlauge erhaltenen Natronsalz eine Säure in fester Form zu erhalten, sind nicht gelungen; wahrscheinlich bildet sich dabei immer etwas γ-Säure. Wird der Ester jedoch mit Natriumäthylat in der Kälte verseift, so gelingt die Abscheidung der krystallinischen β-Isophenylessigsäure aus dem resultierenden Natronsalze leicht, sobald nachstehende Bedingungen eingehalten werden.

β-isophenylessigsaures Natron (Darstellung S. 18) wird in der achtfachen Menge Wasser gelöst, die gelblich gefärbte Lösung filtriert und das Filtrat mit Schwefelsäure neutralisiert. Nun wird die Salzlösung gut gekühlt und einige Tropfen der berechneten Menge Schwefelsäure zugefügt. Man wartet nun mit dem weiteren Zusatz von Schwefelsäure, bis die abgeschiedenen Öltropfen krystallinische Struktur angenommen haben, worauf der Rest der Schwefelsäure in grösseren Portionen eingetragen werden kann. Nach einstündigem Stehen in der Kälte wird die Säure abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Für eine weitere Verarbeitung ist die Säure rein genug. Analysenrein wird sie durch Verseifen ihres Amides erhalten. β-Isophenylessigsäure, ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 55—56°, ist leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. In Sodalösung wird sie von Permanganat momentan oxydiert.

Die Basicität der Säure wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge bestimmt und eine Carboxylgruppe festgestellt.

Titration.

0,1205 g brauchten ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge 8,9.

Berechnet ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge 8,9.

Die Elementaranalyse ergab auf die Formel $C_8H_8O_2$ stimmende Zahlen.

I. 0,1297 Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,3356 CO_2 und 0,0713 H_2O.

II. 0,1492 Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,3863 CO_2 und 0,0824 H_2O.

Berechnet: C 70,60; H 5,88.

Gefunden: C I. 70,56; II. 70,61.

H 6,10; 6,13.

Salze der β-Isophenylessigsäure.

Natronsalz. 10 g Ester werden mit einer Lösung von 1,5 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol versetzt. Der Ester wird mit 3 ccm Wasser und die Natriumäthylatlösung mit einigen Kubikcentimetern Alkohol nachgespült. Nach einmaligem kurzen Schütteln erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer gelblichweissen Masse von salbenartiger Konsistenz. Nach sechsstündigem Stehen wird das krystallinisch gewordene Salz mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Thontellern im evacuirten Exsiccator getrocknet. Das Salz zeigt die Schwefelsäurereaktion des Esters.

Natriumbestimmung.

I. 0,1704 Substanz gaben 0,0765 Na_2SO_4.
II. 0,1610 Substanz gaben 0,0718 Na_2SO_4.
Berechnet: Na 14,56.
Gefunden: Na I. 14,49; II. 14,44.

Silbersalz. Die Säure in Natronlauge gelöst und mit Salpetersäure neutralisiert gibt auf Zusatz von Silbernitrat einen weissen, amorphen Niederschlag. Das etwas lichtempfindliche Silbersalz ergab folgende Analysenresultate:

I. 0,1983 Substanz gaben 0,0883 Ag.
II. 0,2371 Substanz gaben 0,1057 Ag.
Berechnet: Ag 44,44.
Gefunden: Ag I. 44,53; II. 44,58.

Die folgenden Salze wurden aus dem durch Neutralisation von β-Isophenylessigsäure mit Ammoniak erhaltenen β-isophenylessigsauren Ammonium mit den entsprechenden Metallsalzlösungen hergestellt. Das Calciumsalz sowie das Baryumsalz sind in Wasser leicht löslich. Beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich diese Salze in Form von Nadeln aus. Das Kupfersalz stellt einen in Wasser schwer löslichen grünen Niederschlag dar.

β-Isophenylacetamid

(Cycloheptatriëncarbonamid)

$C_7H_7CONH_2$.

Das Amid wurde nach der üblichen Methode aus Säurechlorid und Ammoniak erhalten.

Die Säure wird mit der theoretisch notwendigen Menge Phosphorpentachlorid in ihr Chlorid übergeführt, wobei zur Vollendung

der anfangs heftigen Reaktion kurzes Erwärmen notwendig ist. Das Gemenge von β-Isophenylessigsäurechlorid und Phosphoroxychlorid wird in bei 0° gesättigtes Ammoniak bei guter Kühlung tropfenweise eingetragen. Das sich sofort in fester Form abscheidende Amid wird mit eiskaltem Wasser gewaschen und dann getrocknet. Aus viel kochendem Äther umkrystallisiert, stellt es farblose Nadeln dar vom Schmelzpunkt 98° und kann aus demselben durch kurzes Kochen mit wässriger Natronlauge die unveränderte β-Isophenylessigsäure vom Schmelzpunkt 55—56° zurückerhalten werden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

I. 0,1368 Substanz gaben mit CuO verbrannt 12,9 ccm N bei 17° und 732 mm.

II. 0,2170 Substanz gaben mit CuO verbrannt 20,8 ccm N bei 21° und 744 mm.

Berechnet: N 10,36.

Gefunden: N I. 10,59; II. 10,67.

III. 0,1324 Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,3456 CO_2 und 0,0815 H_2O.

IV. 0,1199 Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,3133 CO_2 und 0,0743 H_2O.

Berechnet: C 71,12; H 6,67.

Gefunden: C III. 71,19; IV. 71,26.
H 6,84; 6,88.

Das Molekulargewicht dieser Verbindung wurde mit Eykmanns Apparat durch Gefrierpunktserniedrigung in Phenollösung bestimmt.

Es folgen hier die der Bestimmung zu Grunde liegenden Versuche.

L = Gewichtsmenge des Phenols.

P = Substanz.

C = Beobachtete Erniedrigung.

Versuch:

L	14,30;	14,30;	14,30.
P	0,1691;	0,4110;	0,5865.
C	0,7;	1,65;	2,4.

T = 76 gesetzt.[1])

Berechnetes Molekulargewicht 135.

Gefunden: I. 128; II. 132; III. 129.

---

1) Ann. d. Chem. 273, 98.

Umlagerungsprodukt der β-Isophenylessigsäure.

γ-Isophenylessigsäure

(Cycloheptatriëncarbonsäure)

C_7H_7COOH.

4 g β-Isophenylessigsäure vom Schmelzpunkt 55—56° werden mit 9,6 g Ätzkali und 20 ccm Alkohol 50 Stunden in einem Kölbchen mit aufgesetztem Rückflusskühler gekocht. Die dunkel gefärbte, mit Wasser verdünnte Lösung wird zur Abscheidung der Säure mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die sich ölig abscheidende Säure in Ligroin aufgenommen, wobei bedeutende Mengen eines harzigen Nebenproduktes ungelöst bleiben. Nach dem Abdunsten des Ligroins wurde die restierende ölige Säure, die, im Vacuum destilliert, ein hellgelbes Öl darstellt, behufs weiterer Untersuchung in ihr Amid verwandelt.

γ-Isophenylacetamid

(Cycloheptatriëncarbonamid)

$C_7H_7CONH_2$.

3 g γ-Isophenylessigsäure werden mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in Säurechlorid verwandelt und dieses tropfenweise in bei 0° gesättigtes wässriges Ammoniak eingetragen. Das sich sofort in fester Form abscheidende Amid wird noch eine Stunde stehen gelassen, dann abgesaugt und aus Wasser zweimal unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Das im heissen Wasser ölige Amid erstarrt beim Abkühlen sofort zu farblosen Blättchen, die, einmal aus Äther umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 90—91° zeigten. Weiters zweimal aus Äther umkrystallisiert, stieg der Schmelzpunkt dieses Amides auf 96°. Um festzustellen, dass wirklich ein neuer Körper und nicht β-Isophenylacetamid vorliegt, wurden gleiche Teile γ-Isophenylacetamid und β-Isophenylacetamid (Schmelzpunkt 98°) vermengt und zu einer Schmelzpunktbestimmung verwendet. Es ergab sich eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von 10°; der Schmelzpunkt des Gemenges lag bei 84—88°. Der weitere Versuch, die ölige Säure durch Einimpfung mehrerer β-Isophenylessigsäurekrystalle und durch längeres Stehen in einer Kältemischung krystallinisch zu erhalten, gelang nicht. Es liegt somit ein neuer, wie die Analysenresultate ergeben, den Isophenylessigsäuren isomerer Körper vor, den

auch A. Einhorn und R. Willstätter[1]) durch Umlagerung der Δ-2,4-Paramethylendihydrobenzoësäure erhalten haben.

Das Amid, aus der ätherischen Lösung in schimmernden Blättchen erhalten, ist nicht luftbeständig und erweist sich durch die Permanganatreaktion als ungesättigte Verbindung. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

I. 0,1209 Substanz gaben mit CuO verbrannt 11,5 ccm N bei 19° und 735 mm.

Berechnet: N 10,37.
Gefunden: N 10,64.

II. 0,1153 Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,3005 CO_2 und 0,0703 H_2O.

III. 0,0919 Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,2395 CO_2 und 0,0570 H_2O.

Berechnet: C 71,12; H 6,67.
Gefunden: C II. 71,08; III. 71,07
H 6,77; 6,89.

Dihydrobromid der β-Isophenylessigsäure

(Dibromcycloheptencarbonsäure)

$C_7H_7Br_2COOH$.

Die β-Isophenylessigsäure wird in der Kälte in der achtfachen Menge Bromwasserstoff in Eisessig, bei 0° gesättigt, gelöst; die gelbbraun gefärbte Lösung scheidet bereits bei Zimmertemperatur nach einigen Tagen das Dihydrobromid in krystallinischen Krusten ab und ist nach 10 Tagen die Hauptabscheidung beendet. Das im Vacuum über Ätzkali getrocknete Dihydrobromid wird in viel kochendem Äther gelöst, filtriert und das Filtrat durch Abdunsten des Äthers concentriert, wobei man zweckmässig gegen Schluss etwas nieder siedendes Ligroin zufügt. Der umkrystallisierte und getrocknete Körper schmilzt bei 164° unter Zersetzung und ist mit dem Dihydrobromid der α-Isophenylessigsäure identisch. Durch die Permanganatreaktion erweist er sich als noch ungesättigte Verbindung.

---

1) B. B. XXVII, 2827.

Die Elementaranalyse ergab auf $C_8H_{10}O_2Br_2$ stimmende Zahlen.

Analysen.

I. 0,1130 Substanz gaben 0,1433 AgBr.
II. 0,0954 Substanz gaben 0,1209 AgBr.
Berechnet: Br 53,69.
Gefunden: Br I. 53,89; II. 53,87.

III. 0,1999 Substanz gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,2408 CO_2 und 0,0640 H_2O.

IV. 0,2330 Substanz gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,2805 CO_2 und 0,0725 H_2O.
Berechnet: C 32,22; H 3,36.
Gefunden: C III. 32,85; IV. 32,83.
H 3,55; 3,45.

Tetrabromid der β-Isophenylessigsäure

(Tetrabromcycloheptencarbonsäure)

$C_7H_7Br_4COOH$.

1 g β-Isophenylessigsäure wird in 1 g Eisessig gelöst und 2,6 g Brom zugegeben. Die ursprünglich gelbe Lösung färbt sich dunkler und erhitzt sich so stark, dass der Eisessig in leichtes Sieden kommt, wobei eine geringe Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar ist. Nach einigen Tagen beginnt das Reaktionsprodukt zu krystallisieren und ist nach 10 Tagen die Hauptmenge abgeschieden. Aus Eisessig wiederholt umkrystallisiert, schmilzt der in Prismen krystallisierende Körper bei 194° unter vollständiger Zersetzung.

Die Analyse ergab die auf Tetrabromid stimmenden Zahlen.

Analysen.

I. 0,1386 Substanz gaben 0,2277 AgBr.
II 0,0917 Substanz gaben 0,1511 AgBr.
Berechnet: Br 70,18.
Gefunden: Br I. 69,84; II. 70,08.

III. 0,1832 Substanz gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,1467 CO_2 und 0,0344 H_2O.
Berechnet: C 21,05; H 1,75.
Gefunden: 21,83; 2,08.

Tetrabromid der α-Isophenylessigsäure

(Tetrabromcycloheptencarbonsäure)

$C_7H_7Br_4COOH$.

Zum Vergleich mit der β-Isophenylessigsäure wurden auch die Bromadditionsprodukte der α-Isophenylessigsäure studiert. Es sind deren zwei beobachtet worden. Die erste Krystallisation stellte ein Tetrabromid dar, das den gleichen Zersetzungspunkt (192—194°) zeigt, wie das Tetrabromid der β-Isophenylessigsäure. Die Krystallisation aus der Mutterlauge ergab ein Tetrabromid, das bei 176—178° unter vollständiger Zersetzung schmilzt. Den gleichen Zersetzungspunkt beobachteten A. Einhorn und R. Willstätter bei einem aus Δ-2,4-Paramethylendihydrobenzoësäure erhaltenen Tetrabromid.

1 g α-Isophenylessigsäure, erhalten aus Pseudophenylacetamid durch Verseifung mit wässrigem Alkali, wird in 1 g Eisessig gelöst und 2,6 g Brom tropfenweise zugegeben. Unter starker Erwärmung und deutlich sichtbarer Bromwasserstoffentwicklung färbt sich die anfangs gelbe Lösung dunkler und wird dickflüssig. Nach mehreren Tagen scheiden sich neben viel Öl Krystalle ab, die nach 10 Tagen herausgenommen, mit einem Gemenge von Eisessig und Ameisensäure gewaschen und wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Das farblose, krystallinische Pulver zeigt den gleichen Zersetzungspunkt wie das Tetrabromid der β-Isophenylessigsäure und entfärbt wie dieses in überschüssiger Soda Permanganat momentan. Nachstehende Brombestimmung, welche allerdings einen zu hohen Bromgehalt ergab, bewies jedoch, dass ein Tetrabromid vorliegt. Eine Wiederholung der Analyse war mir leider wegen Mangel an Material unmöglich.

Analyse.

0,1528 Substanz gaben 0,2560 BrAg.

Berechnet: Br 70,18.
Gefunden: Br 71,26.

In der Mutterlauge dieses ersten Produktes fand sich noch ein zweites Tetrabromid vor, das viermal aus kochendem Eisessig umkrystallisiert den Zersetzungspunkt 176—178° aufwies. Dieser Körper

ist wahrscheinlich identisch mit dem von A. Einhorn und R. Willstätter[1]) beschriebenen Tetrabromid der Paramethylendihydrobenzoësäure vom Zersetzungspunkt 174—175°.

Analysen.

I. 0,2036 Substanz gaben 0,3320 AgBr.
II. 0,2305 Substanz gaben 0,3775 AgBr.

Berechnet: Br 70,18.
Gefunden: Br I. 69,35; II. 69,67.

---

1) Ann. d. Chem. 280, 125.